

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/00000

17.08.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

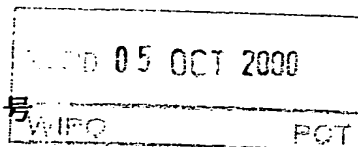
Date of Application:

1999年 8月24日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第237149号



出 願 人

Applicant(s):

株式会社コーセー

ECV

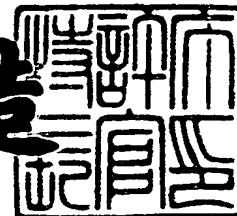
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月22日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3075990

【書類名】 特許願

【整理番号】 9910052

【提出日】 平成11年 8月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61K 7/00

【発明の名称】 含水粉末組成物およびその製造法

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都北区栄町4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究本部内

    【氏名】 田中 洋一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都北区栄町4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究本部内

    【氏名】 富田 由利子

【特許出願人】

    【識別番号】 000145862

    【氏名又は名称】 株式会社コーセー

【代理人】

    【識別番号】 100086324

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小野 信夫

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 007375

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9710906

特平 1 1 - 2 3 7 1 4 9

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含水粉末組成物およびその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水性ゲルからなる芯物質を、疎水性粉体で被覆してなる含水粉末組成物。

【請求項 2】 水性ゲルからなる芯物質が、水相成分を水溶性ゲル化剤によりゲル化した後凍結粉碎して得たものである請求項第 1 項記載の含水粉末組成物。

【請求項 3】 疎水性粉体の粒子径が、水性ゲルからなる芯物質の粒子径の  $1/10$  以下であることを特徴とする請求項第 1 項または第 2 項記載の含水粉末組成物。

【請求項 4】 水溶性ゲル化剤が寒天又はゼラチンであることを特徴とする請求項第 1 項ないし第 3 項の何れかの項記載の含水粉末組成物。

【請求項 5】 水相成分を水溶性ゲル化剤によりゲル化した後、凍結粉碎して粉末状の水性ゲル芯物質とし、次いでこの水性ゲル芯物質を疎水性粉体で被覆することを特徴とする含水粉末組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水を粉末化した組成物に関するものであり、より詳しくは、製造安定性及び保存安定性に優れ、使用時に指等で圧力を加えることにより崩れ、水を放出する含水粉末組成物に関するものである。この含水粉末組成物は、化粧品、食品、香料、農薬、医薬等に広く利用することができる。

【0002】

【従来の技術】

本発明者らは先に、製品の形態としては粉末であるが、使用時に指等で圧力を加えることにより崩れ、水を放出する含水粉末化粧料を開発し、特許出願した（特開平 5 - 6 5 2 1 2 号公報）。この含水粉末組成物は、疎水化無水珪酸とフッ素化合物処理粉体を用い、水及び油を粉末化する技術によるものであるが、この

疎水化無水珪酸の疎水化度にバラツキがあり、安定的な製造や保存の安定性に問題がある場合があった。

【0003】

そこで本発明者らは、マイクロカプセル化の技術の応用により、上記の性質を有する含水粉末化粧料を安定に得ることができるかどうかについて、検討を行った。

【0004】

ところで、水を疎水性粉体で包含し、マイクロカプセル化する技術は、既に報告されており（特公平 3 - 6 7 7 3 7 号等）、この方法は水を冷却固化した後、粉碎して凍結粉末化し、これに疎水性粉体で被覆するというものである。

【0005】

しかし、上記のマイクロカプセル化技術には、①凍結した水を粉碎するときに、粒子径が細くなり難い、②凍結した水を粉碎してから、表面を被覆するまでの間に、水（氷）粒子が凝集、合一を生じやすい、③粉末化した水（氷）粒子の表面を被覆するときに、粒子の凝集や合一等を起こしやすいという問題点があり、実用性のあるマイクロカプセルを得ることは難しかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、従来のマイクロカプセル化技術を改良し、製造に当たって上記したような問題がなく、使用時に指等で圧力を加えることにより崩れ、水を放出する含水粉末組成物を得る技術の開発が求められていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、水相成分を水溶性ゲル化剤でゲル化した後、これを凍結粉碎して、粉末状の水性ゲル芯物質とし、次いでこの芯物質の表面を疎水性粉体で被覆することにより、細かい粒子径の含水粉末を得ることができ、しかも、粒子の凝集や合一の問題も生じないことを見出した。また、得られた含水粉末は、製造安定性及び保存安定性に優れ、使用時に指等で圧力を加えた時に崩れて水を放出する性質を維持していることを見出

し、本発明を完成した。

【 0 0 0 8 】

すなわち本発明は、水性ゲルからなる芯物質を、疎水性粉体で被覆してなる含水粉末組成物を提供するものである。

【 0 0 0 9 】

また本発明は、水相成分を水溶性ゲル化剤によりゲル化した後、凍結粉碎して粉末状の水性ゲル芯物質とし、次いでこの水性ゲル芯物質を疎水性粉体で被覆することを特徴とする含水粉末組成物の製造法を提供するものである。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

本発明の含水粉末組成物は、水性ゲルである芯物質の外側を、疎水性粉体で被覆した構造を有するものである。このものは、水相成分を水溶性ゲル化剤によりゲル化した後、凍結粉碎して水性ゲル粉体とし、次いでこの粉体を疎水性粉体で被覆することにより製造される。

【 0 0 1 1 】

本発明の含水粉末組成物において、水性ゲルからなる芯物質は、水相成分を水溶性ゲル化剤によりゲル化したものであり、その水の含有量は、水性ゲル中に概ね 3 0 ～ 9 9 . 7 重量 % (以下単に、「 % 」と略す。) が好ましく、 4 0 ～ 9 8 % がより好ましい、この範囲であると、水の清涼感をより良好に感じることができる。

【 0 0 1 2 】

この水性ゲルからなる芯物質を構成する水相成分とは、水や親水性を有する有効成分等を意味する。この有効成分としては、パラオキシ安息酸エステル、フェノキシエタノール等の防腐剤、 1 , 3 - ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン等の保湿剤、エタノール、メントール等の清涼剤、界面活性剤、ビタミン C 誘導体等の薬剤等を例示することができる。また、水相成分として、水中に油分を乳化分散させた水中油型乳化物を用いることもできる。

【 0 0 1 3 】

一方、水溶性ゲル化剤としては、水に溶解又は膨潤することにより水をゲル化するものである。例えば、寒天、グアーガム、ローカストビーンガム、クインスードガム、ファーセンラン、カラギーナン、アルギン酸ソーダ、ジェランガム、デンプン、ペクチン、コンニャク等の植物系天然高分子、ゼラチン等の動物系天然高分子、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体等の半合成高分子、ポリビニルアルコール、カルボキシビニルポリマー、アルキル変性カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ソーダ、ポリメタクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン等の合成高分子、ケイ酸ナトリウムマグネシウム、含水ケイ酸アルミニウム、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、フッ素四ケイ素雲母等の水膨潤性粘土鉱物等が挙げられ、これらを一種又は二種以上用いることができる。この水溶性ゲル化剤は、凍結粉碎時の粉碎のし易さや、保存安定性の向上の観点より、寒天、ゼラチンのように水と硬いゲルを形成するものが好ましい。

#### 【0014】

本発明に用いられる水溶性ゲル化剤の含有量は、水相成分をゲル化させるために十分な量であり、水溶性ゲル化剤の種類により異なるが、概ね水性ゲル中に0.1～10重量%とすることが好ましい。

#### 【0015】

本発明に用いられる水溶性ゲル化剤が、カルボキシビニルポリマー、アルキル変性カルボキシビニルポリマー等のように、水をゲル化させるために、対アルカリを必要とする場合は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカリを併用することができる。この場合、水溶性ゲル化剤とアルカリの比は、水溶性高分子の種類により異なるが、重量比で概ね、水溶性ゲル化剤とアルカリの比を1：0.001～1：1とすることが好ましい。

#### 【0016】

本発明において水相成分と水溶性ゲル剤で構成された水性ゲルを凍結粉碎する方法としては、水性ゲルを液体窒素等の冷媒を用いて凍結し、冷却しながら該水

性ゲルを粉碎する方法が挙げられる。水性ゲルを凍結する温度は、水性ゲルのゲルの硬さや、水性ゲル中に含有されている成分の凝固点等に影響されるが、概ね  $-20^{\circ}\text{C}$   $\sim$   $-190^{\circ}\text{C}$  の範囲が好ましい。凍結粉碎後の粒子径は、概ね  $1 \sim 300 \mu\text{m}$  が好ましい。

## 【0017】

斯くして得られる水性ゲルの凍結粉碎粒子を被覆する疎水性粉体は、水性ゲルの凍結粉碎粒子の表面に付着又は吸着することにより、凝集防止や保存安定性を向上させる働きを有するものである。この疎水性粉体としては、粉体自身が疎水性であるものや、親水性粉体を通常公知の疎水化剤により表面処理したもの、疎水化度をより高めるために疎水性粉体を更に疎水化剤により処理したもの等が用いられる。この疎水性粉体の粒子径は、水性ゲルの凍結粉碎粒子の粒子径よりも小さいことが必要であるが、表面への被覆効率の観点より、水性ゲル凍結粉碎粒子の粒子径の  $1/10$  以下がより好ましい。

## 【0018】

本発明に用いられる疎水性粉体のうち、粉体自身が疎水性の粉体としては、例えば、ポリスチレン粉末、ポリエチレン粉末、オルガノポリシロキサンエラストマー粉末、ポリメチルシルセスキオキサン粉末、N-アシルリジン、四フッ化ポリエチレン樹脂粉末、アクリル樹脂粉末、エポキシ樹脂粉末、ナイロン粉末、ステアリン酸アルミニウム、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等が挙げられ、これらを一種又は二種以上用いることができる。

## 【0019】

また、親水性粉体を疎水化剤で表面処理した疎水性粉末を使用することもでき、この場合に用いられる疎水化剤としては、トリメチルシリル化剤、メチルヒドロジエンポリシロキサン等の有機珪素化合物、パーフルオロポリエーテルアルキルリン酸、パーフルオロアルキルシラン等のフッ素化合物、金属石鹸、油剤等が挙げられ、これらは一種又は二種以上用いることができるが、この中でも有機珪素化合物やフッ素化合物であると疎水化度が、より向上するため好ましい。また、親水性粉体としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、無水珪酸、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カル



シウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、マイカ、合成マイカ、合成セリサイト、セリサイト、タルク、炭化珪素、硫酸バリウム、窒化硼素等の無機粉体類、オキシ塩化ビスマス、雲母チタン、シルクパウダー、デンプン、結晶セルロース等の有機粉体類、微粒子酸化チタン被覆雲母チタン、微粒子酸化亜鉛被覆雲母チタン、硫酸バリウム被覆雲母チタン等の複合粉体等が挙げられる。これらの疎水化剤で表面処理した親水性粉体も一種又は二種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0020】

上に示した疎水性粉体の中でも、保存安定性の効果がより高まるものは、平均粒子径 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の煙霧状無水珪酸を疎水化处理したものであり、これを使用することが特に好ましい。このような疎水性粉体は、AEROSIL R 974、R 972、RX200、RX300（何れも、日本アエロジル社製）、キャボジルTS-530（キャボット社製）等として市販されているものである。また、本発明の含水粉末組成物において、水性ゲルの凍結粉碎物と疎水性粉体との比率は、疎水性粉体の粒子径や水性ゲルの凍結粉碎物の粒子径等に影響されるが、概ね重量比で $100:0.5 \sim 100:25$ がより好ましい。

#### 【0021】

本発明において、水性ゲルの凍結粉碎物表面に、疎水性粉体を被覆する方法は、特に限定されないが、例えば、攪拌機中に疎水性粉末を入れ、温度の上昇によって融解、凝集をおこさないよう凍結温度以下の低温下で、攪拌しながら水性ゲルの凍結粉碎物を添加し、混合攪拌して被覆する方法が挙げられる。更に、混合する攪拌機器は、好ましくは液体窒素等の冷媒での冷却機構を有するジャケットを装着し、ジャケット内の壁面や底面に衝突・接触の少ない形状の攪拌羽根を装着している攪拌機である。

#### 【0022】

##### 【実施例】

次に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制約されるものではない。

#### 【0023】

実施例 1

含水粉末組成物：

表 1 に示した組成で、下記製造方法により含水粉末組成物を調製した。得られた含水粉末組成物について、以下に示す評価方法により、「製造安定性」、「保存安定性」、「指で圧力を加えた時（使用時）の崩れ易さ」を評価した。この結果は表 2 に示す。

【 0 0 2 4 】

（ 配 合 組 成 ）

【表 1】

	本 発 明 品							比較品
	1	2	3	4	5	6	7	
精製水	残 量 0.2	残 量 2	残 量 2	残 量 3	残 量 1	残 量 1	残 量 1	
1. 寒天	-	-	-	-	-	-	-	
2. セラチン	-	-	-	0.2	0.05	0.05	-	
3. カゼイン	-	-	-	-	-	-	-	
4. デキストリン	-	-	-	-	-	-	-	
5. カルボキシビニルポリマー	-	-	-	-	-	-	-	
6. ケイ酸ナトリウムマグネシウム <sup>(注1)</sup>	-	-	-	-	0.7	-	10	
7. アルキル変性カルボキシビニルポリマー <sup>(注2)</sup>	-	-	-	-	-	0.5	-	
8. グリセリン	2	2	2	2	2	2	2	
9. 1,3-ブチレンジングリコール	10	10	10	10	10	10	10	
10. 防腐剤	適	適	適	適	適	適	適	
11. トリエタノールアミン	-	-	-	-	-	-	-	
12. 流動パラフィン	-	-	-	-	-	-	-	
13. タルク	-	-	-	-	-	-	-	
14. 大豆リン脂質	-	-	-	-	-	-	-	
15. 香料	適	適	適	適	適	適	適	
16. 疎水化処理無水珪酸 <sup>(注3)</sup>	3	3	2.5	3	3	3	3	
17. 疎水化処理無水珪酸 <sup>(注4)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	
18. 疎水化処理無水珪酸 <sup>(注4)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	

注 1 : ラボナイト X L G (ラボナイト社製)  
注 2 : カーボール 1342 (グッドリッチケミカル社製)  
注 3 : AEROSIL R 972 (シメチルシリラン処理無水珪酸/日本アエロジル社製)  
注 4 : AEROSIL RX 300 (ヘキサメチルシリラン処理無水珪酸/日本アエロジル社製)

【0025】

(製造方法)

A.成分 1 ～ 12 を混合溶解 (又は膨潤) する。

B. Aに成分 1 3 ~ 1 6 を添加し、混合分散する。

C. Bを液体窒素で - 8 0 ℃ に冷却し、凍結粉碎して粒子径約 8 0 μ m の水性ゲルの凍結粉碎物を得た。

D. 混合攪拌機中で成分 1 7 または成分 1 8 を攪拌しながら、C を添加、混合して含水粉末組成物を得た。

【 0 0 2 6 】

( 評 価 方 法 )

製造安定性：

含水粉末組成物を同一条件で 5 回製造した時の粒子径のバラツキを下記基準により評価した。

評 価； 内 容

- ◎ 全て均一でバラツキがない
- 僅かなバラツキがあるが、ほぼ均一
- △ バラツキがある
- × 非常にバラツキがある

【 0 0 2 7 】

保存安定性：

各含水粉末組成物を 4 0 ℃、6 ヶ月保存した状態を、下記基準により評価した。

評 価； 内 容

- ◎ 保存後の外観に変化無し
- " 粉末の合一が僅かに認められる
- △ " 粒子の合一が認められる
- × " 水の分離が認められる

【 0 0 2 8 】

指で圧力を加えた時（使用時）の崩れ易さ：

各含水粉末組成物を指で潰した時の、水の放出状態を下記基準により評価した。

評 価； 内 容

- ◎ 指で直ぐに崩れ、水が放出される
- 僅かに崩れ難いが、水は放出される
- △ 指で崩れ難いが、水は放出される
- × 指で崩れ難く、水が放出され難い

【 0 0 2 9 】

( 結 果 )

【表 2】

	本 発 明 品							比 較 品
	1	2	3	4	5	6	7	1
製造安定性 保存安定性 使用時の崩れやすさ	○ ○ ○	◎ ◎ ◎	○ ◎ ○	◎ ◎ ◎	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	△ × ○

【 0 0 3 0 】

表 2 の結果から明らかなように、本発明品 1 ～ 7 の含水粉末組成物は、比較例に比べて、「製造安定性」、「保存安定性」、「指で圧力を加えた時（使用時）」

の崩れ易さ」の全てに優れた含水粉末組成物であった。

【0031】

実施例 2

含水粉末組成物：

下記の組成および製法により、含水粉末組成物を調製した。得られた含水粉末組成物について、実施例1と同様に「製造安定性」、「保存安定性」、「指で圧力を加えた時（使用時）の崩れ易さ」を評価したところ、何れの評価も◎であった。

【0032】

（配合組成）

	重量%
	残 量
1.精製水	1
2.寒天	5
3.ケイ酸ナトリウムマグネシウム 注1)	2
4.グリセリン	10
5.1,3-ブチレングリコール	適 量
6.防腐剤	1
7.トリエタノールアミン	2
8.ステアリン酸	1
9.モノステアリン酸グリセリン	1
10.セタノール	1
11.ジメチルポリシロキサン	5
12.流動パラフィン	1
13.パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	0.5
14.セスキオレイン酸ソルビタン	0.5
15.モノオレイン酸ポリオキシエチレン ソルビタン	1
16.ナイロンパウダー	適 量
17.香料	3
18.疎水化処理無水珪酸 注4)	

注4 : AEROSIL RX300 (日本アエロジル社製)

【0033】

( 製造方法 )

- A.成分 1 ~ 7 を混合溶解 (又は膨潤) する。
- B.成分 8 ~ 15 を加熱溶解し、A に添加して乳化する。
- C.成分 16 ~ 17 を添加し、混合分散する。
- D.C を液体窒素で  $-120^{\circ}\text{C}$  に冷却し、凍結粉碎して粒子径約  $80\mu\text{m}$  の水性ゲルの凍結粉碎物を得た。
- E.混合攪拌機中で成分 18 を攪拌しながら、D を添加、混合して含水粉末組成物を得た。

【0034】

### 実施例 3

デオドラントパウダー :

( 配合組成 )

	重量 %
1. アルミニウムヒドロキシクロライド	20
2. 精製水	残量
3. 寒天	2
4. プロピレングリコール	5
5. ポリオキシエチレン (20 モル) オレイル エーテル	0.5
6. エチルアルコール	5
7. 塩化ベンザルコニウム	0.2
8. 香料	0.3
9. 疎水化処理無水珪酸 注4)	3

注4 : AEROSIL RX300 (日本アエロジル社製)

【0035】

( 製造方法 )

- A. 1 ~ 4 を混合溶解する。
- B. 5 ~ 8 を混合溶解する。



C. A に B を添加し、可溶化する。

D. C を  $-80^{\circ}\text{C}$  で凍結した後、凍結粉碎する。

E. 9 を混合しながら、これに D を添加し、デオドラントパウダーを得た。

【0036】

#### 実施例 4

ワインパウダー：

( 配合組成 )	重量 %
1. 精製水	10
2. 寒天	1
3. ワイン	86
4. ステアリン酸マグネシウム処理無水珪酸	3

【0037】

( 製造方法 )

A. 1 ~ 2 を加熱溶解し、3 を添加混合する。

B. A を  $-80 \sim -100^{\circ}\text{C}$  まで冷却した後、凍結粉碎する。

C. 4 を混合しながら、これに B を添加してワインパウダーを得た。

【0038】

#### 製剤例 1

含水粉末状化粧料 (ファンデーション)：

( 配合組成 )	重量 %
1. フッ素化合物処理酸化チタン 注 5)	5
2. フッ素化合物処理ベンガラ 注 5)	0.1
3. フッ素化合物黄酸化鉄 注 5)	1
4. フッ素化合物黒酸化鉄 注 5)	0.05
5. シリコン処理セリサイト 注 6)	残量
6. シリコン処理タルク 注 6)	10
7. 実施例 1 の含水粉末組成物	70

注 5：パーフルオロアルキルリン酸塩を 5% 処理した粉体

注 6：メチルヒドロジェンポリシロキサンを 3% 処理した粉体

【 0 0 3 9 】

【発明の効果】

本発明の含水粉末組成物は、保存安定性に優れ、使用時に指等で圧力を加えた時に崩れて水を放出するものであった。

また、本発明の含水粉末組成物は、その製造に当たっても安定して均一な物性なものが容易に得られ、製造安定性も高いものであった。

従って、本発明の含水粉末組成物は、化粧品、食品、香料、農薬、医薬等の広い分野において利用され得るものである。

以 上

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製造安定性及び保存安定性に優れ、使用時に指等で圧力を加えた時に崩れて水を放出することを特徴とする、化粧品、食品、香料、農薬、医薬等に広く利用される含水粉末組成物を提供する。

【解決手段】 水性ゲルの芯物質を、疎水性粉体で被覆してなる含水粉末組成物および水相成分を水溶性ゲル化剤によりゲル化した後、凍結粉碎して水性ゲル粉体とし、次いでこの粉体を疎水性粉体で被覆する上記含水粉末組成物の製造法。

【選択図】 なし

特平 11-237149

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000145862]

1. 変更年月日

1991年 8月23日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋3丁目6番2号

氏 名

株式会社コーセー